

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-202437

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.Cl.

G02B 6/12

G02B 6/13

(21)Application number : 2001-400880

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.12.2001

(72)Inventor : TAKASE HIDEAKI  
UKO TOMOHIRO  
TAMAKI KENTARO  
ERIYAMA YUICHI**(54) RADIATION-CURABLE DRY FILM FOR FORMING OPTICAL WAVEGUIDE, OPTICAL WAVEGUIDE USING THE SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING THE OPTICAL WAVEGUIDE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation-curable dry film for forming an optical waveguide, an optical waveguide manufactured using the dry film and a method for manufacturing the optical waveguide and to particularly provide an optical waveguide excellent in transmission properties and a method for manufacturing the optical waveguide capable of precisely forming the objective guide shape and having a simple manufacturing process.

SOLUTION: The radiation-curable dry film for forming an optical waveguide comprises (A) a copolymer having 20-150° C glass transition temperature obtained from a radical polymerizable compound having a carboxy group and another radical polymerizable compound, (B) a compound having two or more polymerizable reactive groups per molecule and (C) a radiation polymerization initiator.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-202437  
(P2003-202437A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 B 6/12		G 0 2 B 6/12	N 2 H 0 4 7
6/13			M

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-400880 (P2001-400880)

(22) 出願日 平成13年12月28日 (2001.12.28)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 高瀬 英明

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 宇高 友広

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 玉木 研太郎

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光導波路形成用放射線硬化性ドライフィルム、およびそれを用いた光導波路ならびに光導波路の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光導波路形成用放射線硬化性ドライフィルム、およびそれを用いて作製された光導波路ならびに光導波路の製造方法、より詳細には、目的とする導波路形状を精度よく作製でき、かつ製造プロセスが簡易で伝送特性に優れた光導波路ならびに光導波路の製造方法を得る。

【解決手段】 (A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物とそれ以外のラジカル重合性化合物から得られ、そのガラス転移温度が20℃以上150℃以下である共重合体

(B) 分子中に2個以上の重合性反応基を有する化合物および

(C) 放射線重合開始剤、

を含有することを特徴とする光導波路形成用放射線硬化性ドライフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物とそれ以外のラジカル重合性化合物から得られ、そのガラス転移温度が20℃以上150℃以下である共重合体

(B) 分子中に2個以上の重合性反応基を有する化合物および

(C) 放射線重合開始剤、を含有することを特徴とする光導波路形成用放射線硬化性ドライフィルム。

【請求項2】 請求項1記載の(B)成分の重合性反応基が、エチレン性不飽和基であることを特徴とする光導波路形成用放射線硬化性ドライフィルム。

【請求項3】 膜厚が1〜200μmであることを特徴とする請求項1記載の光導波路形成用放射線硬化性フィルム。

【請求項4】 請求項1記載の放射線硬化性ドライフィルムが、ベースフィルムとカバーフィルムとの間に形成されてなることを特徴とする光導波路形成用放射線硬化性ドライフィルム。

【請求項5】 下部クラッド層と、コア部分と、上部クラッド層とを含み、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つが、下記(A)〜(C)成分を含有する放射線硬化性ドライフィルムの硬化物から形成されてなることを特徴とする光導波路。

(A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物とそれ以外のラジカル重合性化合物から得られるアルカリ可溶性共重合体で、そのガラス転移温度が20℃以上150℃以下であることを特徴とする共重合体

(B) 分子中に2個以上の重合性反応基を有する化合物

(C) 放射線重合開始剤

【請求項6】 クラッド層とコア部分の屈折率差が0.1%以上であることを特徴とする請求項5記載の光導波路。

【請求項7】 下部クラッド層を形成する工程と、コア部分を形成する工程と、上部クラッド層を形成する工程とを含むとともに、これらの少なくとも一つの工程が、下記(A)〜(C)成分を含む放射線硬化性ドライフィルムを放射線硬化させて形成する工程であることを特徴とする光導波路の製造方法。下記(A)〜(C)成分を含有する放射線硬化性ドライフィルムの硬化物から形成されてなることを特徴とする光導波路。

(A) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物とそれ以外のラジカル重合性化合物から得られるアルカリ可溶性共重合体で、そのガラス転移温度が20℃以上150℃以下であることを特徴とする共重合体

(B) 分子中に2個以上の重合性反応基を有する化合物

(C) 放射線重合開始剤

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光導波路形成用放

射線硬化性ドライフィルム、およびそれを用いて作製された光導波路ならびに光導波路の製造方法に関する。より詳細には、目的とする導波路形状を精度よく作製でき、かつ製造プロセスが簡易で伝送特性に優れた光導波路ならびに光導波路の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 マルチメディア時代を迎え、光通信システムやコンピュータにおける情報処理の大容量化および高速化の要求から、光の伝送媒体として光導波路が注目されている。このような光導波路としては、石英系導波路が代表的であり、一般に以下の工程により製造されている。

①シリコン基板上に、火炎堆積法(FHD)やCVD法等の手法によりガラス膜よりなる下部クラッド層を形成する。

②下部クラッド層上に、これと屈折率の異なる無機質の薄膜を形成し、この薄膜を反応性イオンエッチング法(RIE)を利用してパターニングすることによりコア部分を形成する。

③更に、火炎堆積法によって上部クラッド層を形成する。

しかしながら、このような石英系導波路の製造方法では、特殊な製造装置が必要であるとともに、製造時間が長くなるなどの問題が見られた。

【0003】そこで、本発明の発明者らは、放射線重合可能な成分を含有するドライフィルムを基材上に積層し、所定量の光を照射し、所定場所を放射線硬化させるとともに、必要に応じて未露光部を現像することによりコア部分などを形成して、伝送特性に優れた光導波路を製造する方法を提案している。このような放射線硬化性ドライフィルムを用いた光導波路の製造方法によれば、従来の石英系導波路の製造方法と比較して、フィルムを基材に積層し所定量の光を照射した後に現像するだけで、短時間、かつ低コストで光導波路を製造できるという利点を得ることができる。従来、放射線硬化性組成物を用いた光導波路はいくつか提案されていたが、その多くが樹脂組成物に有機溶剤を含んでおり、その組成物をスピンコート法やディッピング法、スプレー法などの手法によって、基材に組成物層を積層させるもので、石英系導波路と比較すると作製時間は飛躍的に短縮できるものの、所定の膜厚を得るための条件だしに要する時間が必要であったり、溶剤の揮発など環境面でも問題が見られたりしていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような事情を背景としてなされたものであって、優れた導波路形状、ならびに優れた伝送特性を有する光導波路、およびこのような光導波路を効率的に製造することができる方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物とそれ以外のラジカル重合性化合物から得られるアルカリ可溶性共重合体で、そのガラス転移温度が20℃以上150℃以下であることを特徴とする共重合体

(B)分子中に2個以上の重合性反応基を有する化合物および

(C)放射線重合開始剤

を含有することを特徴とする光導波路形成用放射線硬化性ドライフィルム(以下、単に「ドライフィルム」という場合もある)、下部クラッド層、上部クラッド層およびコア部分の少なくとも1つが上記ドライフィルムの硬化物からなることを特徴とする光導波路ならびにその製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】光導波路形成用放射線硬化ドライフィルム

(1)成分(A)

本発明に用いられる共重合体(A)は、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物とそれ以外のラジカル重合性化合物を溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

【0007】前記カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；2-サクシノロイルエチルメタクリレート、2-マレイノロイルエチルメタクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートなどのカルボキシル基およびエステル結合を有するメタクリル酸誘導体などが使用できる。これらの化合物は単独、もしくは2種以上を組み合わせ使用できる。これらの中ではアクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましく、さらに好ましくはアクリル酸やメタクリル酸である。

【0008】共重合体(A)中に占めるカルボニル基を有するラジカル重合性化合物の割合は3~50重量%であり、好ましくは5~40重量%である。3重量%未満であると、本ドライフィルムを光照射によって硬化させアルカリ現像処理を施した場合に溶解しにくくなり、光導波路のコア部分として用いた場合、設計どおりのコア形状が得られず、十分な伝送特性が得られない。逆に50重量%を超えても、設計どおりの形状のものが得られない。

【0009】それ以外のラジカル重合性化合物としては、化合物中にカルボニル基を含有しない化合物で、主として共重合体(A)の機械的特性やガラス転移温度、屈折率をコントロールする目的で使用する。このようなラジカル重合性化合物としては、好ましくは(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸アリ

ールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、芳香族ビニル類、共役ジオレフィン類、ニトリル基含有重合性化合物、塩素含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化合物、脂肪酸ビニル類などを挙げることができる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル類；1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ジメチルブタジエンなどの共役ジオレフィン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物；酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類を用いることができる。これらの化合物は単独、もしくは2種以上を組み合わせ用いることができ、これらのうち、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなどが特に好ましい。

【0010】共重合体(A)中に占める他のラジカル重合性化合物の割合は50~97重量%であり、好ましくは40~90重量%である。

【0011】共重合体(A)を合成する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エ

チレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

【0012】また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2'-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、 $\alpha$ -ブチルペルオキシビバレート、1, 1'-ビス-( $\alpha$ -ブチルペルオキシ)シクロヘキサンの有機過酸化物、および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせることでレドックス型の開始剤としてもよい。

【0013】上記手法にて得られる共重合体のガラス転移温度は20℃以上150℃以下である必要がある。この際、ガラス転移温度は通常行われている、示差走査熱量計(DSC)を用いて定義される。共重合体のガラス転移温度が20℃未満であると、ドライフィルムが形成できなったり、フィルムにべたつきが生じたりして、基材に積層する場合に不都合を生ずる。また、逆に150℃を超えると、フィルムが硬くなったり、脆さが生じたりして、基材にフィルムを転写できない場合がある。

【0014】(2)成分(B)

本発明のドライフィルムを構成する分子中に2個以上の重合性反応基を有する化合物(B)は、熱重合、および/または光重合する化合物であり、以下に示されるような化合物を例示することができる。

【0015】分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物；(メタ)アクリロイル基、またはビニル基を分子中に2個以上含有する化合物を使用することができる。このような化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリ

コールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジアクリレート等が挙げられる。さらに分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する(メタ)アクリレートとしては、3個以上の水酸基を有する多価アルコールに3モル以上の(メタ)アクリル酸がエステル結合した化合物、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、主鎖にポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン骨格を有するポリエーテルアクリルオリゴマー、ポリエステルアクリルオリゴマー、ポリウレタンアクリルオリゴマー、あるいはポリエポキシアクリルオリゴマーも使用することができる。

【0016】これらの市販品としては、ユビマーUV SA1002、SA2007(以上、三菱化学製)、ビスコート#195、#230、#215、#260、#295、#300、#335HP、#360、#400、#540、#700、3PA、GPT(以上、大阪有機化学工業製)、ライトアクリレート4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、PE-4A、DPE-6A(以上、共栄社化学製)、KAYARAD MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、DPHA、D-310、D-330、DPCA-20、-30、-60、-120(以上、日本化薬製)、アロニックスM208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325、M400、M1200、M6100、M6200、M6250、M7100、M8030、M8060、M8100、M8530、M8560、M9050(以上、東亜合成製)、リボキシVR-77、VR-60、VR-90(以上、昭和高分子製)、Ebecryl 81、83、600、629、6

45、745、754、767、701、755、705、770、800、805、810、830、450、1830、1870（以上、ダイセルUCB製）、ビームセット575、551B、502H、102（以上、荒川化学製）等が挙げられる。

【0017】分子中に2個以上の環状エーテル類を有する化合物；オキシラン化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物などのうち、分子中に2個以上の環状エーテルを有する化合物を使用することができる。例えばオキシラン化合物類として3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'、4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、2-（3、4-エポキシシクロヘキシル-5、5-スビロ-3、4-エポキシ）シクロヘキサノメタジオキサン、ビス（3、4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス（3、4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、3、4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3'、4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、メチレンビス（3、4-エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキシア

イド、エチレングリコールのジ（3、4-エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（3、4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート）、エポキシ化テトラベンジルアルコール、ラクトン変性3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'、4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、シクロヘキセンオキサイド、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールADジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、1、4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1、6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール

のポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；

高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油などを挙げることができる。オキセタン化合物として、3、7-ビス（3-オキセタニル）-5-オキサノナン、3、3'-（1、3-（2-メチレニル）プロパンジイルビス（オキシメチレン））ビス-（3-エチルオキセタン）、1、4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1、2-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エタン、1、3-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕プロパン、エチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、1、4-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ブタン、1、6-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテルなどを例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0018】これらの市販品としては、エポライト40E、100E、70P、1500NP、100MF、4000、3002（以上、共栄社化学製）、セロキサイド2021、2081、GT301、GT401、エボリードCDM、PB3600、エボフレンドA1005、A1010、A1020（以上、ダイセル化学製）、デナコール611、612、512、521、411、421、313、321（以上、ナガセ化成製）等が挙げられる。

【0019】また、前記したエチレン性不飽和基、および環状エーテルの両反応性基を分子中にそれぞれ少なくとも1個以上含有する化合物であってもよい。例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0020】これらの化合物（B）は、単独、または2種以上で用いてもよく、特にエチレン性不飽和基を分子中に2個以上含有する化合物を使用することが好ましい。共重合体（A）100重量部に対して、好ましくは30～150重量部、より好ましくは50～130重量部である。30重量部未満であると、光導波路を形成す

10

20

30

40

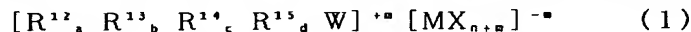
50

る際、目的の導波路形状が得られない場合があり、150重量部を超えると、共重合体(A)との相溶性が悪くなり、硬化物表面に膜荒れを生じることがある。

#### 【0021】(3)成分(C)

本発明のドライフィルムを構成する放射線重合開始剤(C)は、放射線によって前記した化合物(B)を重合しうる活性種を発生できる開始剤である。ここで放射線とは、例えば赤外線、可視光線、紫外線およびX線、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線のような電離放射線を意味する。従って、成分(C)である放射線重合開始剤を必要とし、必要に応じて、さらに光増感剤を添加する。放射線重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生するもの(放射線ラジカル重合開始剤)、カチオンを発生するもの(放射線カチオン重合開始剤)に大別できる。

【0022】放射線ラジカル重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラケトン、ベンゾインプロ\*



〔式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは $N \equiv N$ であり、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0~3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体 $[MX_{n..}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。Xは例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。〕

一般式(1)においてオニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、 $\eta^5$ -2,4-(シクロペンタジエニル)[1,2,3,4,5,6- $\eta$ -(メチルエチル)-ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

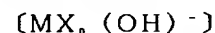
【0025】上記一般式(1)中における陰イオン(M

\*ビルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4'-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。

【0023】放射線ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えばIrgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI 1700、CGI 1750、CGI 11850、CG 24-61、Darocur 1116、1173(以上、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)、Lucirin TPO、TPO-L(以上、BASF製)、ユベクリル P36(UCB製)等が挙げられる。

【0024】放射線カチオン重合開始剤としては、下記一般式(1)で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。

$[MX_{n..}]^-$ の具体例としては、テトラフルオロボレート( $BF_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフェート( $PF_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモネート( $SbF_6^-$ )、ヘキサフルオロアルセネート( $AsF_6^-$ )、ヘキサクロロアンチモネート( $SbCl_6^-$ )などが挙げられる。放射線カチオン重合開始剤として使用することができるオニウム塩として、前記一般式(1)において、 $[MX_{n..}]$ の代わりに一般式:



(ここで、M、Xおよびnは一般式(1)に関し定義の通りである。)で表される陰イオン、過塩素酸イオン( $ClO_4^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸イオン( $CF_3SO_3^-$ )、フルオロスルホン酸イオン( $FSO_3^-$ )、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸イオン、トリニトロトルエンスルホン酸イオンなどの他の陰イオンを有するオニウム塩が挙げられる。

【0026】放射線カチオン重合開始剤の市販品としては、例えばUVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990(以上、ユニオンカーバイド社)、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171(以上、旭電化工業(株))、Irgacure 261(以上、チバガイギー社)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株))、C



D-1010、CD-1011、CD-1012（以上、サートマー社）、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-102、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-101、BBI-102、BBI-103（以上、みどり化学（株））、Degacure K126（デグサ社製）などが挙げられる。

【0027】前記の放射線重合開始剤は、1種単独、あるいは2種以上のものを組み合わせて（C）成分を構成することができる。

【0028】本発明のドライフィルムにおける（C）成分の含有割合は、通常0.1～10重量%が好ましく、0.2～5重量%が特に好ましい。（C）成分の含有割合が0.1重量%未満であると、硬化が十分に進行せず、光導波路の伝送特性で問題を生ずることがある。一方、10重量%を超えると、開始剤が長期の伝送特性に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0029】また、放射線硬化性ドライフィルムにおいて、上述した放射線重合開始剤と併用して光増感剤を配合することも好ましい。この理由は、光増感剤を併用することにより、光等のエネルギー線をより効果的に吸収することができるためである。

【0030】このような光増感剤としては、チオキサントン、ジエチルチオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；アントラキノン、ブロムアントラキノンおよびアントラキノンの誘導体；アントラセン、ブロムアントラセンおよびアントラセン誘導体；ベリレンおよびベリレンの誘導体；キサントン、チオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；クマリンおよびケトクマリン等を挙げることができる。これらの光増感剤は、開始剤の種類に応じて適した増感剤を選択する必要がある。

【0031】本発明のドライフィルムには、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の樹脂ドライフィルムの特徴を損なわない範囲で、例えば分子中に1個の重合性反応基を含有する化合物や高分子樹脂、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーポリマーを配合することができる。

【0032】さらにまた、上記成分以外に必要に応じて各種添加剤として、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、フィラー、無機粒子、老化防止剤、濡れ性改良剤、帯電防止剤等を必要に応じて配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、例えばIrganox 1010、1035、1076、1222

10

20

30

40

50

（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、Antigene P、3C、FR、スミライザー（住友化学工業製）等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、例えばTinuvin P、234、320、326、327、328、329、213（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、Seesorb 102、103、110、501、202、712、704（以上、シプロ化成製）等が挙げられ、光安定剤としては、例えばTinuvin 292、144、622LD（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、サノールLS770（三共製）、Sumisorb TM-061（住友化学工業製）等が挙げられ、シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、市販品として、SH6062、6030（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン製）、KBE903、603、403（以上、信越化学工業製）等が挙げられ、塗面改良剤としては、例えばジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコン添加剤が挙げられ、市販品としてはDC-57、DC-190（以上、ダウコーニング製）、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、SH-190（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン製）、KF351、KF352、KF353、KF354（以上、信越化学工業製）、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90（以上、日本ユニカー製）等が挙げられる。

【0033】本発明の放射線硬化性ドライフィルムは、ポリエチレンテレフタレートなどのベースフィルムと、ベースフィルム上に形成された放射線硬化性ドライフィルム層とからなり、必要に応じてベースフィルムと反対側にポリエチレンやポリプロピレンなどのカバーフィルムを保護フィルムとしてラミネートし、放射線硬化性ドライフィルム層がベースフィルムとカバーフィルムとの間に挟まれる構造としてもよい。

【0034】本発明のドライフィルムは、ベースフィルム上に上記（A）～（C）成分を含む組成物を直接、塗布することによっても製造できるが、有機溶剤に溶解させ、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いて塗布した後、乾燥機等を用いて溶剤を飛散させる方法でも製造できる。この場合、有機溶剤としては、前記成分（A）の共重合体の調製時に使用される有機溶剤を用いることができ、特に、沸点の高い溶剤が好ましい。これら溶剤は、単独あるいは2種以上を混合して使用することができ、（A）～（C）成分の合計量100重量部に対して、10～150重量部の範囲内の値とすることが好ましい。上記ベースフィルムは本発明のドライフィルムを支持する層であるところ



から、膜厚15～125 $\mu\text{m}$ のフィルムがよい。前記ベースフィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムを挙げることができる。特にポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムは可撓性の点から好ましい。

【0035】また、カバーフィルムは、未使用時に本発明のドライフィルムを安定に保護するが、使用時に容易に剥離できるフィルムが好ましい。前記離型フィルムとしては、PET、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムが挙げられるが、シリコンをコーティングまたは焼き付けした厚さ15～125 $\mu\text{m}$ 程度のPETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等が好適である。

【0036】本発明では必要に応じて、ベースフィルム上に本発明の放射線硬化性ドライフィルム層を1層だけでなく、2層、3層積層することもでき、カバーフィルムをラミネートすることによって、ドライフィルムが得られる。

【0037】なお、光導波路を製造するにあたり、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の各層を形成する工程を含むとともに、少なくとも一つの工程が、上記ドライフィルムを基材に転写した後、放射線により硬化させる工程である。

【0038】また、調製されたドライフィルムを、最終的に得られる各部（上・下層クラッド部分、およびコア部分）の少なくとも一部に用いる場合、各部の屈折率の関係が、光導波路に要求される条件を満足するように、各成分の種類、配合量等を適宜選択することにより、異なる屈折率を有する硬化膜が得られる放射線硬化性ドライフィルムとすることができる。

【0039】本発明においては、コア部分だけに本発明の放射線硬化性ドライフィルムを用い、それ以外のクラッド部分を従来の放射線硬化性ドライフィルム溶液によって作製したり、あるいは下層クラッド部分とコア部分をドライフィルム、さらには全層を本発明のドライフィルムを用いて光導波路を作製したりすることもできる。

【0040】以下、図面を適宜参照しながら、本発明のドライフィルムを用いた光導波路および光導波路の製造方法に関する実施形態をそれぞれ具体的に説明する。

#### 【0041】①基本的光導波路構成

図1は、放射線硬化性ドライフィルムを適用して構成した光導波路の基本的構成を示す断面図である。この図1に示すように、光導波路10は、紙面に直角方向（奥行き方向）に伸びる基板12と、この基板12の表面上に形成された下部クラッド層13と、この下部クラッド層13上に形成された、特定の幅を有するコア部分15と、このコア部分15を含む下部クラッド層13上に積層して形成された上部クラッド層17と、を含んで構成されている。そして、コア部分15は、導波路損失が少

くなるように、その側部を含めて、下部クラッド層13および上部クラッド層17により被覆しており、全体として埋設された状態である。

#### 【0042】②厚さおよび幅

以上のような構成の光導波路において、下部クラッド層、上部クラッド層、およびコア部分の厚さはそれぞれ特に制限されるものではないが、例えば、下部クラッド層の厚さを1～200 $\mu\text{m}$ 、コア部分の厚さを3～200 $\mu\text{m}$ 、上部クラッド層の厚さを1～200 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。また、コア部分の幅についても特に限定されるものではないが、例えば、1～200 $\mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

#### 【0043】③屈折率

また、コア部分の屈折率を、下部および上部クラッド層のいずれの屈折率よりも大きくすることが必要である。したがって、波長400～1,600nmの光に対して、コア部分の屈折率を1.420～1.650の範囲内の値とするとともに、下部クラッド層および上部クラッド層の屈折率をそれぞれ1.400～1.648の範囲内の値とすることが好ましい。また、コア部分とクラッド層の屈折率差が0.1%以上離れていることが好ましく、特にコア部分の屈折率を、クラッド層の屈折率よりも少なくとも0.1%大きい値とすることが好ましい。

【0044】光導波路10は、図2に示すような工程を経て形成される。すなわち、下部クラッド層13、コア部分15および上部クラッド層（図示せず。）のいずれか、あるいはすべての層を形成するための放射線硬化性ドライフィルムを順次、基材上に転写したのち、放射線硬化することにより形成することが好ましい。なお、以下の形成例では、下部クラッド層、コア部分をドライフィルムで作製し、上部クラッド層を従来の溶液塗布にて形成することを想定して、説明する。

#### 【0045】④基板の準備

まず、図2（a）に示すように、平坦な表面を有する基板12を用意する。この基板12の種類としては、特に制限されるものではないが、例えば、シリコン基板やガラス基板等を用いることができる。

#### 【0046】⑤下部クラッド層の形成工程

用意した基板12の表面に、下部クラッド層13を形成する工程である。具体的には、図2（b）に示すように、基板12の表面に、ベースフィルムが上になるようにカバーフィルムを除去しながら、常圧熱ロール圧着法、真空熱ロール圧着法、真空熱プレス圧着法等の圧着手法を用いて、適当な熱と圧力を加えながら、ドライフィルムを基板上に転写する。そして、この下層用薄膜に、放射線を照射することにより硬化させて、下部クラッド層13を形成することができる。なお、下部クラッド層13の形成工程では、薄膜の全面に放射線を照射し、その全体を硬化することが好ましい。

【0047】また、下層用ドライフィルムからなる下層用薄膜は、必要に応じて塗布後、硬化の促進とフィルム中の残存溶剤を除去する目的で50～200℃の温度でブリベークしてもよい。

【0048】また、下部クラッド層を形成する際の放射線の照射量についても、特に制限されるものではないが、波長200～390nm、照度1～500mW/cm<sup>2</sup>の放射線を、照射量が10～5,000mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射して、露光することが好ましい。ここに、照射される放射線の種類としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線等を用いることができるが、特に紫外線が好ましい。そして、放射線（紫外線）の照射装置としては、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等を用いることが好ましい。また、露光後に、塗膜全面が十分硬化するように、さらに加熱処理（以下、「ポストベーク」という。）を行うことが好ましい。この加熱条件は、放射線硬化性樹脂ドライフィルムの配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～400℃、好ましくは50～300℃で、例えば5分間～72時間の加熱条件とすれば良い。なお、下部クラッド層の形成工程における放射線の照射量、種類、および放射線（紫外線）の照射装置等については、後述するコア部分の形成工程や、上部クラッド層の形成工程においてもあてはまる内容である。

#### 【0049】③コア部分の形成

次に、この下部クラッド層13上に、図2（c）に示すように、コア用ドライフィルムを前記手法と同様にし、下部クラッド層上に転写し、ブリベークさせてコア用薄膜14を形成する。その後、図2（d）に示すように、コア用薄膜14の上面に対して、所定のパターンに従って、例えば所定のラインパターンを有するフォトマスク19を介して放射線16の照射を行うことが好ましい。これにより、放射線が照射された箇所のみが硬化するので、それ以外の未硬化の部分を現像除去することにより、図2（e）に示すように、下部クラッド層13上に、パターンニングされた硬化膜よりなるコア部分15を形成することができる。

【0050】また、コア部分15を形成するためのコア用薄膜14に対する放射線16の照射は、所定のパターンを有するフォトマスク19に従って行われた後、現像液により未露光部分を現像することにより、未硬化の不要な部分が除去され、これによってコア部分15が形成される。このように所定のパターンに従って放射線の照射を行う方法としては、放射線の透過部と非透過部とからなるフォトマスクを用いる方法に限られず、例えば、以下に示すa～cの方法が挙げられる。

a. 液晶表示装置と同様の原理を利用した、所定のパターンに従って放射線透過領域と放射線不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成する手段を利用する方

法。

b. 多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して放射線を照射する方法。

c. レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等の集光性光学系により得られる収束性放射線を走査させながら放射線硬化性ドライフィルムに照射する方法。一方、露光前に、放射線硬化性ドライフィルムからなる塗膜を、室温条件に、1～10時間放置するだけで、コア部分の形状を半円形とすることができる。したがって、半円形のコア部分を得たい場合には、このように露光前に、室温条件に、数時間放置することが好ましい。

【0051】このようにして所定のパターンに従ってパターン露光し、選択的に硬化させた薄膜に対しては、硬化部分と未硬化部分との溶解性の差異を利用して、現像処理することができる。したがって、パターン露光後、未硬化部分を除去するとともに、硬化部分を残存させることにより、結果として、コア部分を形成することができる。

【0052】ここで、現像液としては、有機溶媒、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類からなるアルカリ水溶液等を用いることができる。また、アルカリ水溶性を使用する場合、その濃度を、通常0.05～25重量%、好ましくは0.1～3.0重量%の範囲内の値とすることが好ましい。なお、このようなアルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤などを適量添加して、現像液として使用することも好ましい。

【0053】また、現像時間は、通常30～600秒間であり、また現像方法は液盛り法、ディッピング法、シャワー現像法などの公知の方法を採用することができる。現像液として有機溶媒を用いた場合はそのまま風乾することにより、また、アルカリ水溶液を用いた場合には流水洗浄を、例えば30～90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素等で風乾させることにより、表面上の水分を除去することにより、パターン状被膜が形成される。次いで、パターンニング部をさらに硬化させるために、ホットプレートやオープンなどの加熱装置により、例えば30～400℃の温度で5～600分間ポストベーク処理し、硬化されたコア部分が形成されることになる。

【0054】④上部クラッド層の形成

次いで、コア部分15が形成された下部クラッド層13の表面に、従来用いられている放射線硬化性ドライフィルム溶液をスピンコート法で塗布し、乾燥またはブリークさせて上層用薄膜を形成する。この上層用薄膜に対し、放射線を照射して硬化させることにより、図1に示したように上部クラッド層17を形成することができる。

【0055】また、放射線の照射によって得られる上部クラッド層は、必要に応じて、さらに上述したポストブリークすることが好ましい。ポストブリークすることにより、硬度および耐熱性に優れた上部クラッド層を得ることができる。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。各組成物を表1に示す。

【0057】[放射線硬化性組成物の調製]

#### 共重合体(A)の調製例1

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを1.3g、有機溶剤として乳酸エチルを53.8gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸6.7g、ジシクロペンタニルメタクリレート15.7g、スチレン9.0g、およびn-ブチルアクリレート13.5gを仕込んだ後、緩やかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行った。その後、反応生成物を多量のヘキサンに滴下して反応生成物を凝固させた。さらに、この凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のヘキサンで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A-1(ガラス転移温度:58℃)を得た。

#### 【0058】共重合体(A)の調製例2

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリルを0.5g、有機溶剤として乳酸エチルを54.3gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸4.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート9.0g、メチルメタクリレート20.4g、およびn-ブチルアクリレート11.3gを仕込んだ後、緩やかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行った。その後、反応生成物を多量のヘキサンに滴下して反応生成物を凝固させた。さらに、この凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のヘキサンで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A-2を得た。

#### 【0059】共重合体(A)の調製例3

10

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを1.3g、有機溶剤として乳酸エチルを53.8gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸6.7g、イソボルニルメタクリレート15.7g、スチレン9.0g、およびn-ブチルアクリレート13.5gを仕込んだ後、緩やかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行った。その後、反応生成物を多量のヘキサンに滴下して反応生成物を凝固させた。さらに、この凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のヘキサンで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A-3を得た。

#### 【0060】共重合体(A)の調製例4(比較例)

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを1.3g、有機溶剤として乳酸エチルを53.8gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、ジシクロペンタニルメタクリレート17.9g、スチレン9.1g、およびn-ブチルアクリレート17.9gを仕込んだ後、緩やかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行った。その後、反応生成物を多量のヘキサンに滴下して反応生成物を凝固させた。さらに、この凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のヘキサンで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A-4を得た。

30

#### 【0061】共重合体(A)の調製例5(比較例)

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリルを0.5g、有機溶剤として乳酸エチルを54.3gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸4.5g、およびn-ブチルアクリレート15.8gを仕込んだ後、緩やかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行った。その後、反応生成物を多量のヘキサンに滴下して反応生成物を凝固させた。さらに、この凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のヘキサンで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A-5を得た。

40

【0062】放射線硬化性ドライフィルムJ-1の調製  
上述した共重合体A-1 32.0重量部に対し、重合反応性組成物である多官能アクリレート(東亜合成社製、M8100)を10.0重量部、トリメチロールブ

50

ロパントリアクリレートを6.5重量部、放射線ラジカ

ル重合開始剤であるIrgacure 369 (チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を3.0重量部、乳酸エチルを48.5重量部添加・混合し、均一な溶液を得た。続いて、本溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚:50 $\mu$ m)上にスピンコートにて塗布した後、100℃で15分乾燥することで膜厚55 $\mu$ mの放射線硬化性ドライフィルムJ-1を得た。その結果、ドライフィルム中の各成分の重量割合は表1のとおりであった。

#### 【0063】放射線硬化性組成物J-2の調製

上述した共重合体A-2 27.7重量部に対し、重合反応性組成物である多官能アクリレート(東亜合成社製、M8100)を16.6重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(11.1重量部、放射線ラジカル重合開始剤であるIrgacure 369 (チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を3.0重量部、乳酸エチルを41.6重量部添加・混合し、均一な溶液を得た。続いて、本溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚:50 $\mu$ m)上にスピンコートにて塗布した後、100℃で15分乾燥することで膜厚55 $\mu$ mの放射線硬化性ドライフィルムJ-2を得た。その結果、ドライフィルム中の各成分の重量割合は表1のとおりであった。

#### 【0064】放射線硬化性組成物J-3の調製

上述した共重合体A-3 35.0重量部に対し、重合反応性組成物であるペンタエリスリトールトリアクリレート(13.5重量部、放射線ラジカル重合開始剤であるIrgacure 819 (チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を3.0重量部、乳酸エチルを48.5重量部添加・混合し、均一な溶液を得た。続いて、本溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚:50 $\mu$ m)上にスピンコートにて塗布した後、100℃で15分乾燥することで膜厚55 $\mu$ mの放射線硬化性ドライフィルムJ-3を得た。その結果、ドライフィルム中の各成分の重量割合は表1のとおりであった。

#### 【0065】放射線硬化性組成物J-4の調製

上述した共重合体A-1 32.0重量部に対し、重合反応性組成物である多官能オキセタン化合物(東亜合成社製、XDO)を16.5重量部、放射線カチオン重合開始剤であるSP170(旭電化社製)を3.0重量部、乳酸エチルを48.5重量部添加・混合し、均一な溶液を得た。続いて、本溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚:50 $\mu$ m)上にスピンコートにて塗布した後、100℃で15分乾燥することで膜厚55 $\mu$ mの放射線硬化性ドライフィルムJ-4を得た。その結果、ドライフィルム中の各成分の重量割合は表1のとおりであった。

#### 【0066】放射線硬化性組成物J-5の調製(比較例)

上述した共重合体A-4 32.0重量部に対し、重合

反応性組成物である多官能アクリレート(東亜合成社製、M8100)を10.0重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(6.5重量部、放射線ラジカル重合開始剤であるIrgacure 369 (チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を3.0重量部、乳酸エチルを48.5重量部添加・混合し、均一な溶液を得た。続いて、本溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚:50 $\mu$ m)上にスピンコートにて塗布した後、100℃で15分乾燥することで膜厚55 $\mu$ mの放射線硬化性ドライフィルムJ-5を得た。その結果、ドライフィルム中の各成分の重量割合は表1のとおりであった。

#### 【0067】放射線硬化性組成物J-6の調製(比較例)

上述した共重合体A-5 32.0重量部に対し、重合反応性組成物である多官能アクリレート(東亜合成社製、M8100)を10.0重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(6.5重量部、放射線ラジカル重合開始剤であるIrgacure 369 (チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を3.0重量部、乳酸エチルを48.5重量部添加・混合し、均一な溶液を得た。続いて、本溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚:50 $\mu$ m)上にスピンコートにて塗布した後、100℃で15分乾燥することで膜厚55 $\mu$ mの放射線硬化性ドライフィルムJ-6を得た。その結果、ドライフィルム中の各成分の重量割合は表2のとおりであった。

#### 【0068】放射線硬化性組成物J-7の調製(比較例)

上述した共重合体A-4 27.7重量部に対し、重合反応性組成物である単官能アクリレートであるイソボルニルアクリレート(16.6重量部、放射線ラジカル重合開始剤であるIrgacure 369 (チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を3.0重量部、乳酸エチルを41.6重量部添加・混合し、均一な溶液を得た。続いて、本溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚:50 $\mu$ m)上にスピンコートにて塗布した後、100℃で15分乾燥することで膜厚55 $\mu$ mの放射線硬化性ドライフィルムJ-7を得た。その結果、ドライフィルム中の各成分の重量割合は表2のとおりであった。

#### 【0069】[実施例1]

##### (1) 光導波路の形成

①下部クラッド層の形成  
放射線硬化性ドライフィルムJ-2をシリコン基板の表面上に常圧熱ロール圧着法(温度:80℃)にて転写し、ホットプレートを用いて120℃、10分間の条件でブリベークした。次いで、放射線硬化性ドライフィルムJ-2からなる塗膜に、波長365nm、照度200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を5秒間照射して、放射線硬化させた。そして、この硬化膜を200℃、1時間の条件で

・ポストベークをすることにより、厚さ50 $\mu$ mの下部クラッド層とした。このようにして形成した下部クラッド層の屈折率(測定波長824nm)を測定したところ、1.50であった。

#### 【0070】②コア部分の形成

次に、放射線硬化性ドライフィルムJ-1を下部クラッド層の上に常圧熱ロール圧着法(温度:80℃)にて転写し、ホットプレートを用いて120℃、10分の条件でプレベークした。その後、放射線硬化性ドライフィルムJ-1からなる厚さ50 $\mu$ mの塗膜に、幅50 $\mu$ mのライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を5秒間照射して、塗膜を放射線硬化させた。次に、放射線照射した塗膜を100℃、1分間の条件でPEBを行った。次いで、放射線硬化させた塗膜を有する基板を1.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)からなる現像液中に浸漬して、塗膜の末露光部を溶解させた。その後、200℃、1時間の条件でポストベークを行い、幅50 $\mu$ mのライン状パターンを有するコア部分を形成した。

#### 【0071】③上部クラッド層の形成

次いで、コア部分を有する下部クラッド層の上面に、ドライフィルム作製前(スピンコート前)のJ-2溶液をスピンコータで塗布し、ホットプレートを用いて120℃、10分の条件でプリベークした。その後、J-2からなる塗膜に、波長365nm、照度200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を5秒間照射することにより、厚さ50 $\mu$ mの上部クラッド層を形成した。その後、この上部クラッド層を、200℃、6時間の条件でポストベークした。

【0072】[実施例2~4、比較例1~3]下部クラッド層、コア部分、上部クラッド層を実施例1に記した組成物を用いる代わりに表2に示した組成物を用いる以外はすべて前記した手法と同じ手法により、光導波路を形成した。その際、上部クラッド層はドライフィルム作製前(スピンコート前)の溶液状態のものを使用した。ここで、比較例1で、下層クラッド部分にドライフィルムを用いた場合、ドライフィルムがシリコン基板上に均

一に転写できなかったため、コア部分や上層クラッド部分を塗布することができず、伝送損失などを測定することができなかった。そのため、比較例2、3では、下層クラッド部分も前記のごとく、ドライフィルム作製前(スピンコート前)の溶液状態のJ-6を使用した。

#### 【0073】(2)放射線硬化性ドライフィルムのシリコン基板への転写性

本発明の放射線硬化性ドライフィルムをシリコン基板上に常圧熱ロール圧着法(温度:80℃)にて転写した。その際、ドライフィルムがシリコン基板上に均一に転写できた場合を「○」、部分的にベースフィルム上にドライフィルムが残ったり、シリコン基板にドライフィルムが密着しなかったりするなど、シリコン基板上にドライフィルムを均一に転写できなかった場合を「×」とした。

#### 【0074】(3)光導波路形状の精度

上記した手法により設計したコア形状(高さ50 $\mu$ m×ライン幅50 $\mu$ m)に関して、コア高さ、コア幅ともに50 $\pm$ 5 $\mu$ mの形状が形成された場合を「○」、それ以上、以下の形状になった場合を「×」とした。

#### 【0075】(4)光導波路の伝送損失評価

このようにして得られた下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層からなる光導波路について、波長824nmの光を一端から入射させた。そして、他端から出射する光量を測定することにより、単位長さ当たりの導波路損失をカットバック法により求めた。

【0076】上記測定の結果を表3に記した。比較例1では、クラッド部分を転写した際、ドライフィルムがべたつき、完全にドライフィルムを転写できず、ベースフィルム上に一部残ったため、伝送特性を評価できなかった。比較例2では、コア部分を形成した際には、目的の形状が得られたが、上層クラッド層を作成した際に、コア部分の形状が変形したため、低い伝送損失が得られなかった。さらに、比較例2では、高温高湿保存後の伝送損失は大幅に悪化した。

#### 【0077】

【表1】

(13)

特開2003-202437

23

24

樹脂組成物		J-1	J-2	J-3	J-4	J-5
成分(A)	A-1	33.0	-	-	-	33.0
	A-2	-	28.3	-	-	-
	A-3	-	-	33.0	-	-
	A-4	-	-	-	33.0	-
成分(B)	M8100	9.9	17.0	-	-	-
	トリメチロールプロパントリアクリレート	6.6	11.3	-	-	-
	ペンタエリスリトールトリアクリレート	-	-	-	-	16.5
	エポリドGT301	-	-	16.5	16.5	-
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	-	-	-	-	-
成分(C)	Irgacure369	1.0	1.0	-	-	1.0
	Irgacure819	-	-	-	-	-
	SP170	-	-	1.0	1.0	-
成分(D)	乳酸エチル	49.5	42.5	-	49.5	49.5
	ジメチレングリコールジメチルエーテル	-	-	49.5	-	-
その他	A-5	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0078】

【表2】

樹脂組成物		J-6	J-7	J-8	J-9
成分(A)	A-1	33.0	-	-	-
	A-2	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-
成分(B)	M8100	9.9	9.9	9.9	17.0
	トリメチロールプロパントリアクリレート	6.6	6.6	6.6	11.3
	ペンタエリスリトールトリアクリレート	-	-	-	-
	エポリドGT301	-	-	-	-
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	-	-	-	-
成分(C)	Irgacure369	-	1.0	1.0	1.0
	Irgacure819	1.0	-	-	-
	SP170	-	-	-	-
成分(D)	乳酸エチル	49.5	49.5	49.5	42.5
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	-	-	-	-
その他	A-5	-	33.0	-	-
	A-6	-	-	33.0	-
	A-7	-	-	-	28.3
合計		100.0	100.0	100.0	100.0

【0079】

\* \* 【表3】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
光導波路構成							
下層クラッド層	J-2	J-2	J-2	J-2	J-2	J-2	J-9
コア部分	J-1	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8
上層クラッド層	J-2	J-2	J-2	J-2	J-2	J-2	J-9
824nmにおけるコア・クラッド間の屈折率差 ( $\Delta n$ (%))	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
光導波路特性							
コア形状の精度	○	○	○	○	○	×	○
伝送損失 [dB/cm]	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	>1.0	0.3
長期安定性 伝送損失 [dB/cm]	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	>1.0	>1.0
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	×

【0080】

【発明の効果】以上のように、本発明の放射線硬化性ドライフィルムを使用することで、きわめて容易に、かつ短時間、高精度に光導波路を成形することができるようになった。このように、本発明の光導波路の製造方法によれば、光導波路を効率的に製造することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光導波路の断面図である。

【図2】(a)～(e)は、光導波路の製造方法の一部工程図である。

【符号の説明】

10 光導波路

50 12 基板



(15)

特開2003-202437

27

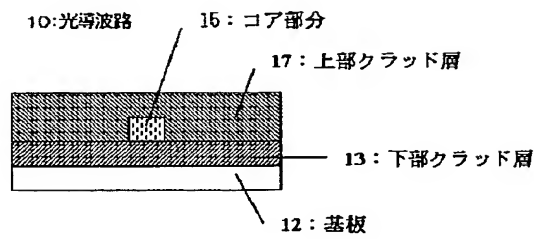
28

- 13 下部クラッド層
- 14 コア用薄膜
- 15 コア部分
- 16 放射線

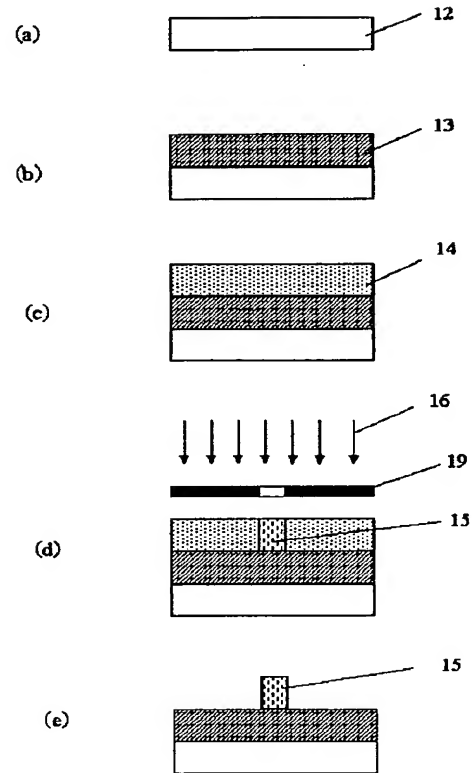
- \* 17 上部クラッド層
- 18 リッジ
- 19 フォトマスク

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 江利山 祐一  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H047 PA01 PA02 PA22 PA24 PA28  
QA05 TA43